

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ВЕЛИЧИНА ОБМЕННОГО ПОТОКА МЕЖДУ ФАЗАМИ

И.А. Тихомиров, Д.Г. Видяев, А.А. Гринюк

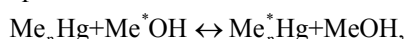
Томский политехнический университет

E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru

Рассмотрена кинетика процесса переноса лёгкой компоненты между двумя несмешивающимися обменивающимися фазами: амальгамой и раствором. Математически описана плотность обменного потока между фазами. Проведена оценка обменного потока по параметрам одной фазы.

1. Перенос лёгкой компоненты между фазами

В общем виде, реакцию изотопного обмена в системе амальгама-раствор можно записать следующим образом:



где Me и Me* – тяжёлый и лёгкий изотопы разделяемого элемента.

Скорость изотопного обмена между фазами, т.е. кинетика процесса, зависит от многих факторов: скорости перемешивания фаз, температуры, от концентрации лёгкой компоненты в фазах и т.д. С целью увеличения производительности процесс обмена ведёт при неравновесных условиях, т.е. тогда, когда коэффициент разделения α несколько меньше равновесного. При этом принимаются в расчёт два фактора: производительность процесса и суммарная степень разделения. Оптимизация производится таким образом, чтобы при достаточно хорошей производительности обеспечивалась достаточно высокая степень разделения (т.е. чтобы коэффициент разделения лёгкой компоненты мало отличался от равновесного). Основное условие оптимизации: процесс ведётся таким образом, чтобы стоимость единицы получаемой продукции была минимальной.

Повышение кинетики обмена (при сохранении эффективности разделения) является первоочередной задачей [1–5]. Чтобы описать взаимосвязь между кинетикой обмена и эффективностью разделительного процесса, введём понятие о плотности обменного потока между фазами в $[\text{A}/\text{M}^2]$, $[\text{г-экв}/(\text{см}^2\cdot\text{с})]$.

Схематично (рис. 1) изобразим две несмешивающиеся обменивающиеся фазы – амальгаму и раствор с параметрами: V – объём фаз, N – количество вещества, г-экв/л (нормальность фаз), C – концентрация лёгкой компоненты в фазах, S – площадь соприкосновения фаз. На рис. 1 фаза I – амальгама, а фаза II – раствор.

II	$N_2C_2V_2$
p-p	
I	
Am	$N_1C_1V_1$

Рис. 1. Схема обменивающихся фаз

Скорость обменного процесса между фазами будет определяться изменением содержания лёгкой компоненты в амальгаме и растворе за единицу времени. В рассматриваемом случае это происходит в результате перехода лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а тяжёлой из амальгамы в раствор.

Если обозначить плотность потока переноса по лёгкой компоненте как j [г-экв/(\text{см}^2\cdot\text{с})], уравнения баланса по лёгкой компоненте для фаз при обмене запишутся, соответственно, следующим образом:

$$\frac{d(N_1C_1V_1)}{dt} = jS; \quad \frac{d(N_2C_2V_2)}{dt} = -jS. \quad (1)$$

Перенос лёгкой компоненты из раствора в амальгаму принимается за положительное направление.

Скорость переноса лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а тяжёлой – из амальгамы в раствор зависит от двух факторов: от скорости компонент в фазах к границе раздела фаз и от скорости обмена на границе раздела фаз (от того, как быстро достигается равновесие на границе раздела фаз) [1, 2].

Скорость обмена между фазами (т.е. кинетика обмена) будет определяться наиболее медленным из этих двух процессов. Конечно, оба эти процесса взаимосвязаны и протекают одновременно, но при определённых условиях можно считать, что обмен обусловлен, в основном, одним из этих процессов. В связи с этим рассмотрим два крайних случая.

1. Определяющим (наиболее медленным) является процесс установления равновесия на границе раздела фаз. В этом случае скорость подвода компонент (скорость диффузии) к границам раздела велика по сравнению со скоростью обмена между фазами.

Перенос лёгкой компоненты из раствора в амальгаму определяется разностью прямого и обратного потоков этой компоненты между фазами. Если $j_2 \rightarrow \text{I}$ обозначить как плотность потока лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а $j_1 \rightarrow \text{II}$ как плотность потока лёгкой компоненты в обратном направлении, то эти потоки можно выразить следующим образом:

$$j_2 \rightarrow \text{I} = K_1 N_2 C_2 (1 - C_1) N_1, \quad (2)$$

$$j_1 \rightarrow \text{II} = K_2 N_1 C_1 (1 - C_2) N_2.$$

Здесь K_1 и K_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей или кинетическими постоянными для переходов $2 \rightarrow \text{I}$ и $\text{I} \rightarrow 2$ соответственно.

Разность прямого и обратного потоков определяет результирующую плотность потока j лёгкой компоненты из раствора в амальгаму:

$$j = j_{2 \rightarrow 1} - j_{1 \rightarrow 2} = K_2 N_1 N_2 \left[\frac{K_1}{K_2} C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2) \right]. \quad (3)$$

Можно показать, что отношение $\frac{K_1}{K_2}$ численно равно константе равновесия K обменной реакции и равновесному коэффициенту α_p .

Действительно, для состояния равновесия справедливо, что $j=0$, т.е. из ур. (3) следует:

$$\frac{K_1}{K_2} C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2) = 0, \text{ откуда } \frac{C_1}{1 - C_1} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_2}{1 - C_2},$$

а так как $\frac{C_1}{1 - C_1} = \beta_1$; $\frac{C_2}{1 - C_2} = \beta_2$, то $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{K_1}{K_2}$. Извест-

но, что для равновесного случая $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \alpha_p$. Это позволяет сделать заключение:

$$\frac{K_1}{K_2} = \alpha_p = K.$$

Таким образом, на основании этого соотношения ур. (3) запишется следующим образом (с переходом от α_p к α):

$$j = K_2 N_1 N_2 [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \quad (4)$$

Отметим также, что произведение $K_2 N_1 N_2$ представляет собой величину, постоянную для данных условий обмена и геометрии опыта, т.е. $K_2 N_1 N_2 = \text{const}$.

2. Будем теперь считать, что определяющим фактором для кинетики обмена в рассматриваемом случае является диффузия в обменивающихся фазах.

В этом случае обменное равновесие на границе раздела фаз устанавливается быстрее, чем процесс переноса компонент в фазах за счёт диффузии. Т.о., определяющим (более медленным процессом) будет диффузия в фазах.

Плотность тока диффузии лёгкой компоненты в фазах можно оценить следующим образом:

$$j = -D_1 N_1 \frac{dC_1}{dx} = D_2 N_2 \frac{dC_2}{dx}. \quad (5)$$

Здесь D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии в фазах.

Для процесса обмена, в этом случае, воспользуемся схемой, изображённой на рис. 2.

Исходя из рис. 2, градиенты концентраций могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{C_1 - C_1^0}{b_1}; \quad -\frac{dC_2}{dx} = \frac{C_2 - C_2^0}{b_2}. \quad (6)$$

Подставляя приближённое значение градиентов в ур. (6) получим:

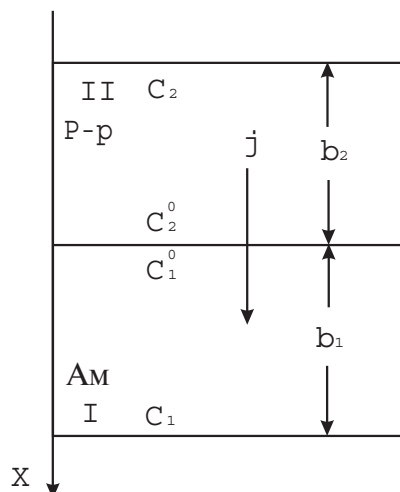


Рис. 2. Схема переноса лёгкой компоненты из раствора в амальгаму

$$j \left[\frac{b_1}{D_1 N_1} \right] = C_1^0 - C_1 \quad \text{и} \quad j \left[\frac{b_2}{D_2 N_2} \right] = C_2 - C_2^0.$$

Сложив эти два уравнения, будем иметь:

$$j \left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2} \right] = (C_1^0 - C_2^0) - (C_1 - C_2). \quad (7)$$

На границе раздела $C_1^0 - C_2^0 = \Delta C$, а поэтому с хорошим приближением можно написать:

$$C_1^0 - C_2^0 = \varepsilon C_2 (1 - C_1) \text{ т.к. } \Delta C \approx \varepsilon C_2 (1 - C_1).$$

Используя это соотношение, преобразуем ур. (7) к следующему виду:

$$j \left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2} \right] = (\alpha - 1) C_2 (1 - C_1) - (C_1 - C_2),$$

откуда:

$$j = \frac{\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)}{\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2} \right]}. \quad (8)$$

Заметим, что коэффициент $\frac{1}{\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2} \right]}$ для

данных условий обмена и геометрии опыта будет величиной постоянной.

2. Понятие о плотности обменного потока между фазами

Сравнивая полученные выражения (4) и (8) для плотности потока лёгкой компоненты при обмене, мы видим, что они отличаются лишь своими коэффициентами пропорциональности (постоянными).

Это даёт нам право сделать заключение, что в общем случае, когда действуют оба фактора, выражение для плотности потока лёгкой компоненты может быть записано в следующем виде:

$$j = J_0 [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \quad (9)$$

Здесь J_0 – некоторая постоянная, зависящая лишь от конкретных условий обмена.

Величина J_0 характеризует интенсивность обменного процесса и называется плотностью обменного потока. J_0 – максимально возможная ионообменная плотность тока переноса между фазами.

Величина J_0 для конкретных условий обмена и геометрии опыта может быть найдена экспериментальным путём. Найдём выражение для оценки J_0 по экспериментальным данным.

Подставим в ур. (1) выражение для j из ур. (9). Получим:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{J_0}{V_1 N_1} \cdot S[\alpha C_2(1-C_1) - C_1(1-C_2)], \quad (10a)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = \frac{J_0}{V_2 N_2} \cdot S[\alpha C_2(1-C_1) - C_1(1-C_2)], \quad (10б)$$

Уравнения можно сложить и преобразовать к виду:

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = J_0 S \left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] \times [\alpha C_2(1-C_1) - C_1(1-C_2)]. \quad (11)$$

Здесь $\Delta C = C_1 - C_2$ – разность концентраций вещества в фазах при любых значениях t . Учтём теперь:

$$\begin{aligned} \alpha C_2(1-C_1) - C_1(1-C_2) &= \\ &= (\alpha-1)C_2(1-C_1) - (C_1-C_2) = \Delta C_p - \Delta C. \end{aligned}$$

Т.к. с хорошим приближением $(\alpha-1)C_2(1-C_1) \approx \Delta C_p$, где ΔC_p – равновесная разность концентраций. Таким образом, (C_1-C_2) будет разностью концентраций (ΔC) в фазах в любой момент времени. В связи с этим уравнение (11) можно привести к следующему интегральному виду:

$$\int_{\Delta C_0}^{\Delta C} \frac{d(\Delta C)}{\Delta C_p - \Delta C} = \int_{t_0}^t J_0 \cdot S \left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] dt.$$

Интегрируя данное уравнение, получим:

$$\ln \frac{\Delta C_p - \Delta C}{\Delta C_p - \Delta C_0} = -J_0 \cdot S \left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] \cdot (t - t_0). \quad (12)$$

Из ур. (12) следует:

$$J_0 = \frac{1}{\left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] \cdot S(t - t_0)} \ln \frac{\Delta C_p - \Delta C_0}{\Delta C_p - \Delta C}. \quad (13)$$

Все величины в ур. (13) для оценки J_0 находятся опытным путём. Значения ΔC_p , ΔC и ΔC_0 – определяются аналитическими методами (масс-спектрометрическим, флотационным способом и т.д.). Таким образом, удаётся оценить J_0 при различных условиях. Условия опыта можно выбрать так, что $t_0=0$ и $\Delta C_0=0$. В этом случае выражение (13) приводятся к виду:

$$J_0 = \frac{1}{\left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] \cdot S t} \ln \frac{\Delta C_p}{\Delta C_p - \Delta C}. \quad (14)$$

Из ур. (13) и (14) можно найти функциональную зависимость для ΔC от t и J_0 :

$$\Delta C = \Delta C_p - (\Delta C_p - \Delta C_0) e^{-J_0 S \left[\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right] (t - t_0)}, \quad (15a)$$

$$\Delta C = \Delta C_p \left[1 - e^{-J_0 S \left(\frac{1}{V_1 N_1} + \frac{1}{V_2 N_2} \right) t} \right]. \quad (15б)$$

при $\Delta C=0$ и при $t=0$ [6].

3. Оценка обменного потока по параметрам одной фазы

Покажем оценку обменного потока по параметрам одной фазы. Воспользуемся рис. 1 и запишем уравнение баланса масс по лёгкой компоненте (в соответствии с законом сохранения вещества) для системы без потерь:

$$Q = V_1 N_1 C_1 + V_2 N_2 C_2 = V_1 N_1 C_{10} + V_2 N_2 C_{20} = \text{const}. \quad (16)$$

Здесь: C_{10} и C_{20} – реальные концентрации в фазах в начальное время t_0 ; C_1 и C_2 – реальные концентрации в фазах в любое время t ; Q – общее количество лёгкого изотопа в фазах.

Из ур. (16) следует:

$$C_{20} = \frac{Q - V_1 N_1 C_{10}}{V_2 N_2}; \quad \frac{Q}{V_2 N_2} = C_{10} \cdot \frac{V_1 N_1}{V_2 N_2} + C_{20}. \quad (17)$$

Воспользуемся соотношениями (17) и преобразуем ур. (10a), исключив из него C_2 , к следующему виду:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{J_0 S}{V_1 N_1} \left[\alpha \cdot \frac{Q - V_1 N_1 C_1}{V_2 N_2} (1 - C_1) - C_1 \left(1 - \frac{Q - V_1 N_1 C_1}{V_2 N_2} \right) \right]. \quad (18)$$

Введём обозначения: $\frac{V_1 N_1}{V_2 N_2} = a$, $\frac{Q}{V_2 N_2} = a C_{10} + C_{20} = b$.

После этого ур. (18), с учётом разделения переменных, принимает вид:

$$\frac{dc}{C_1^2 - \frac{1+a\alpha+b\epsilon}{a\epsilon} C_1 + \frac{b\alpha}{a\epsilon}} = \frac{J_0 \cdot S \cdot a \cdot \epsilon}{V_1 N_1} dt. \quad (19)$$

При интегрировании от C_{10} до C и от t_0 до t будем иметь:

$$\int_{C_{10}}^C \frac{dC}{(C - x_1)(C - x_2)} = \frac{J_0 \cdot S \cdot a \cdot \epsilon}{V_1 N_1} (t - t_0). \quad (20)$$

Здесь: $x_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1+a\alpha+b\epsilon}{a\epsilon} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1+a\alpha+b\epsilon}{a\epsilon} \right)^2 - \frac{b\alpha}{a\epsilon}}$

корни квадратного уравнения для $C_{1,2}$ из ур. (19).

С учётом того, что $a = \frac{V_1 N_1}{V_2 N_2}$, а $t - t_0 = \Delta t$, для J_0 из

(20) получим:

$$J_0 = \frac{V_1 N_1}{a \cdot \epsilon \cdot S(x_1 - x_2) \Delta t} \ln \frac{(C_1 - x_1)(C_{10} - x_2)}{(C_1 - x_2)(C_{10} - x_1)}.$$

Таким образом, только по параметрам, характеризующим амальгаму, можно оценить величину J_0 . Аналогичным путём J_0 можно оценить, используя лишь параметры раствора. В этом случае:

$$J_0 = \frac{V_2 N_2}{a \cdot \varepsilon \cdot S (x_1 - x_2) \Delta t} \cdot \ln \frac{(C_2 - x_2)(C_{20} - x_1)}{(C_2 - x_1)(C_{20} - x_2)}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыскин Г.Я., Пташник В.Б. Кинетика изотопного обмена в системе амальгама лития — водный раствор LiCl // Электрохимия. — 1980. — Т. 16. — № 1. — С. 108—111.
2. Князев Д.А., Цивадзе А.Ю., Клинский Г.Д., Левкин А.В. Кинетика изотопного обмена лития в амальгамных системах // Известия ТСХА. — 1988. — № 2. — С. 166—168.
3. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. — М.: ИздАТ, 2003. — 376 с.
4. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.
5. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. — 79 с.

УДК 621.039.542.34

ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВ ДИОКСИДА УРАНА К СУХОМУ ПРЕССОВАНИЮ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК. Часть 1

И.И. Локтев, А.Б. Александров, К.Ю. Вергазов, В.В. Гузеев

ОАО Новосибирский завод химконцентратов
Северский государственный технологический институт
E-mail: nzhk@nccp.ru; guzeev@ssti.ru

Обсуждаются различные способы подготовки порошка диоксида урана, которые предназначены для изготовления топливных таблеток методом порошковой металлургии с использованием сухой связки. Предлагается порядок действий при анализе свойств порошка и выборе, в зависимости от этого способа его обработки перед прессованием.

Введение

Многолетний мировой опыт изготовления таблетированного топлива для атомных станций выработал основные технологические приёмы получения порошка диоксида урана, подготовки его к прессованию таблеток, изготовления самих таблеток [1, 2]. Каждый из этих этапов содержит несколько операций, которые также стали типовыми. Они направлены на формирование основных качеств порошка, которые делают его материалом керамического сорта — спекаемость, текучесть и прессуемость. Закладываются эти свойства, в основном, на стадии химического передела [3–6] и продолжают формироваться, при их физической обработке.

Порошки диоксида урана, полученные через осаждение полиуранатов аммония (ADU-технология) [6], обычно стабилизируют от окисления на воздухе в среде с пониженным содержанием кислорода, измельчают в мельнице или дробилке для усреднения частиц порошка [7–10], уплотняют и гранулируют для достижения необходимого для прессования насыпного веса и текучести [10–16].

Здесь x_1 и x_2 — корни характеристического уравнения для C_2 такие, как в (20).

Величина J_0 может быть выражена в [г-экв/(с·см²)], [г-экв/(с·м²)] или в [А/см²] и [А/м²].

Однако, производство порошков и керамических таблеток сегодня не становится проще, чем в годы его разработки. Связано это не только с тем, что свойства порошков, а значит и таблеток, очень сильно зависят от конструктивных особенностей используемого оборудования, но и с условиями конкурентной борьбы за рынок на внутреннем и внешнем рынке требующие усовершенствования и удешевления технологии.

Эти соображения заставляют использовать более короткие, менее трудоёмкие, с большим выходом по продукту технологические схемы. К таким схемам относится процесс сухого прессования таблеток, принятый в Новосибирском заводе химконцентратов (ОАО "НЗХК"), использующий порошки ADU разных изготовителей.

Как показала практика изготовления таблеток в ОАО "НЗХК" прямым прессованием таблеток из порошков диоксида урана, полученным после осаждения и проковки полиуранатов аммония, восстановления до диоксида урана, структура исходных порошков может изменяться от партии к партии и су-